

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 356 379
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89810514.3

(51) Int. Cl.5: **C 08 K 13/02**
C 08 G 14/06

(22) Anmeldetag: 06.07.89

(30) Priorität: 18.07.88 CH 2733/88
27.06.89 CH 2383/89

(71) Anmelder: Gurit-Essex AG
CH-8807 Freienbach (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

(72) Erfinder: Schreiber, Herbert
Seeblick 3
CH-8832 Wollerau (CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Saur, Wolfgang, Dr.
Tafletenstrasse 5
CH-8863 Buttikon (CH)

(74) Vertreter: Rottmann, Maximilian R.
c/o Rottmann, Zimmermann + Partner AG Giatalstrasse
37
CH-8052 Zürich (CH)

(54) Zu schwerentflammabaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbare Harze und Verfahren zu deren Herstellung.

(57) Durch Härtung eines härtbaren Harzes, welches mindestens teilweise besteht aus einem Gemisch aus

(a) einer Harzkomponente, welche mindestens eine thermisch härtbare 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindung enthält oder aus einer solchen besteht; und aus

(b) einer zweiten Komponente, welche mindestens ein mit der Harzkomponente nicht mischbares Flammenschutzmittel, insbesondere einen oder mehrere der folgenden Stoffgruppen bzw. Stoffe enthält oder daraus besteht:

Aluminumhydroxid;

hydratisiertes Calcium-Magnesium-Carbonat;

Magnesiumhydroxid;

elementaren roten Phosphor;

Sauerstoffsäuren des Phosphors;

anorganische Salze von Sauerstoffsäuren des Phosphors;

organische Salze von Sauerstoffsäuren des Phosphors;

Polyphosphate;

Borsäure;

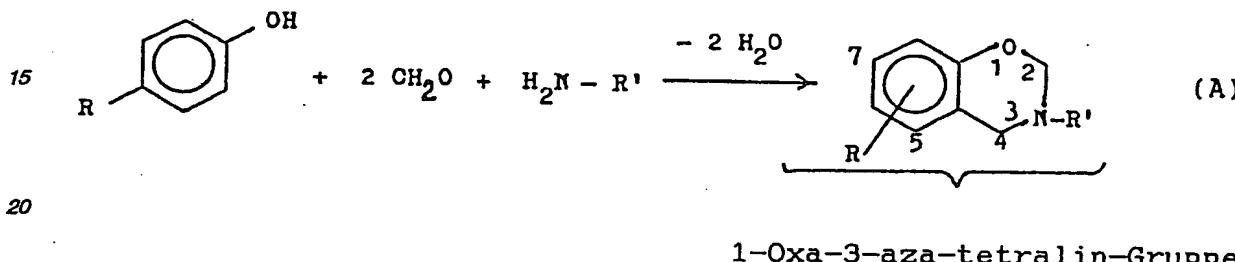
Salze der Borsäure, vorzugsweise Zinkborat; und das zweckmässig ausserdem noch mindestens eine härtbare Epoxid-Verbindung enthält, erhält man schwerentflammable und hochtemperaturbeständige Kunststoffe.

EP 0 356 379 A1

Beschreibung**Zu schwerentflammabaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbare Harze und Verfahren zu deren Herstellung**

Die Erfindung betrifft:

- 5 - zu schwerentflammabaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbare Harze, wie sie in den Ansprüchen 1 bis 18 umschrieben sind; und
 - Verfahren zu deren Herstellung, wie sie in den Ansprüchen 19 und 20 umschrieben sind.
 10 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindungen und deren Vorpolymeren (im folgenden kurz "Oxazan-Harze" genannt) sind z.B. aus den CH-PS 574'978, 579'113 und 606'169 bekannt. Sie werden z.B. aus Phenolen durch Umsetzung mit Formaldehyd und einem Amin erhalten, etwa gemäss der Gleichung A:



25 R bedeutet beispielsweise Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy. R' bedeutet einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

Sie können aber auch nach anderen zu gleichartigen Produkten führenden Verfahren gewonnen werden.

Im Gegensatz zu anderen bekannten Kondensationsreaktionen von Phenolen, Aminen und Formaldehyd werden bei dieser Reaktion phenolische OH-Gruppen verbraucht. Aus der analytischen Bestimmung dieser Gruppen im Reaktionsgemisch lässt sich somit gemäss Gleichung A die Menge der synthetisierten 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen ermitteln.

30 Es können dabei auch Vorpolymeren der 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindungen eingesetzt werden. Da die 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen bei der Polymerisation wegreaktieren, können diese Vorpolymeren weniger 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthalten. Entscheidend ist auch hier, dass das intermedial gebildete oder 35 hypothetische monomere Reaktionsprodukt 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthält. Dies ist für den Fachmann aus der Funktionalität leicht zu berechnen. Eine erfindungsgemäss einsetzbare 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung oder deren Vorpolymeres bildet sich z.B. dann, wenn sich die Molverhältnisse innerhalb der in der CH-PS 606'169 definierten Grenze halten.

40 Als Ausgangs- bzw. Grundstoffe für die 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung dienen Phenol oder Phenol-Derivate sowie Amine und Formaldehyd.

Bevorzugt werden dabei als 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindungen solche, die sich formell von einem Phenol und einem Amin ableiten, von denen die eine Komponente mehr als monofunktionell ist.

Beispiele geeigneter Phenole sind:

45 Einwertige Phenole, wie Phenol selbst, m- und p-Kresol, m- und p-Ethylphenol, m- und p-Isopropylphenol, m- und p-Isopropoxyphenol, m- und p-Chlorphenol und beta-Naphthol. Dabei werden die meta-substituierten Phenole vorgezogen, weil bei ihnen keine reaktiven Stellen blockiert sind.

Zweiwertige Phenole, wie 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan, 3,3'-Dihydroxy-diphenylmethan, 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenol)-propan, 4,4'-Dihydroxy-stilben, Hydrochinon, Brenzkatechin und Resorcin.

50 Niedrig kondensierte Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harze, gegebenenfalls auch als Mischungen mit Phenol.

Beispiele besonders geeigneter Amine sind:

Anilin, o-, m- und p-Phenyldiamin, Benzidin, 4,4'-Diaminodiphenyl-methan, 2,2'-Bis-(aminophenyl)-propan, Cyclohexylamin, Ethylen diamin und Propylen diamin.

Kunststoffe auf der Basis von 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltenden Verbindungen weisen hohe thermische Beständigkeiten von über 200 °C und bis über 300 °C auf. Das Brandverhalten ist, verglichen mit anderen Hochtemperaturharzen, wie z.B. EP-Harzen, günstig, aber für viele Anwendungen noch unzureichend. Die Verbesserung des Brandverhaltens durch Einbau von Halogen hätte den Nachteil, dass im Brandfall hochgiftige Brandgase entstünden.

60 Bekannt ist der Zusatz von pulverförmigen, in den Harzen unlöslichen Flammenschutzmitteln der im Anspruch 2 genannten Art zur Verbesserung des Brandverhaltens von an sich brennbaren Kunststoffen, wie z.B. Epoxidharzen oder ungesättigten Polyesterharzen. Zur Erzielung selbstlöschender Eigenschaften sind hierbei jedoch so hohe Zusatzmengen erforderlich, nämlich 200 phr und mehr, dass die guten mechanischen Eigenschaften dieser Harze verlorengehen.

Wie allgemein üblich, bedeutet in der vorliegenden Beschreibung: phr = Gewichtsteile Zusatzstoff pro 100 Gewichtsteile Harzkomponente.

Zur Herstellung hochverstärkter Kunststoffe sind diese Systeme daher praktisch ungeeignet. Auch die schwer brennbaren Phenoplaste scheiden für diese Anwendungen aus, da sie schon an sich wesentlich schlechtere mechanische Eigenschaften aufweisen. Trotz der grossen toxikologischen Bedenken wurde bis heute keine befriedigende Alternative zu den halogenierten Systemen gefunden. 5

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Oxazen-Harze schon mit wesentlich geringeren Zusatzmengen an Flammenschutzmitteln, z.B. schon mit nur 30 phr Ammoniumpolyphosphat oder mit 50 phr Aluminiumhydroxid, selbstverlöschend sind und sich auf dieser Basis chemische beständige, unbrennbare Produkte herstellen lassen. 10

Weiter wurde gefunden, dass sich schwer entflammbarer und hochtemperaturbeständige, d.h. bis über 280 °C stabile, Kunststoffe auf der Basis von thermisch härtbaren 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltenden Verbindungen herstellen lassen, wenn man die in den Ansprüchen 1 bis 18 umschriebenen Gemische härtet. 15

Die Blasenbildung bei höheren Temperaturen lässt sich erfindungsgemäß auch dadurch verhindern, dass man die Flammenschutzmittel enthaltenden Harze bei Temperaturen über 180 °C härtet oder tempert. 15

Dies war für den Fachmann aus verschiedenen Gründen überraschend.

Bekanntlich zeigen Kunststoffe aus Epoxid-Verbindungen ein wesentlich schlechteres Brandverhalten als solche auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten. Es war daher zu befürchten, dass durch den Zusatz von Epoxid-Verbindungen das günstige Brandverhalten zunicht gemacht würde. Tatsächlich wurde aber gefunden, dass dies nicht der Fall ist. 20

Andererseits war zu erwarten, dass sich bereits bei der Temperung über 180 °C Blasen bilden würden. Erste die Versuche zeigten, dass dies nicht der Fall ist. Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat beispielsweise zerstellt sich bei 230 °C, so dass auch bei diesem Additiv mit Blasenbildung bei höheren Temperaturen zu rechnen war. Die Versuche zeigten aber, dass die Kunststoffe auf der Basis von 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltenden Verbindungen und Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat mit oder ohne Epoxid-Verbindung nicht nur bei 280°C völlig stabil blieben sondern auch über der Brandstelle kaum Blasenbildung zeigten. 25

Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat eignet sich daher insbesondere für die Kunststoffe ohne Zusatz von Epoxid-Verbindungen.

Überraschend war aber insbesondere, dass sich das gewünschte Resultat bei Oxazen-Harzen mit sehr viel weniger Flammenschutzmittel als bei Epoxid-Harzen allein oder mit Oxazen-/Epoxid-Harzen erzielen lässt. So lassen sich hervorragende Resultate beispielsweise bereits mit folgenden Mengen Aluminiumhydroxid (Al(OH)_3) erzielen : 30

- Oxazen-Harz 40 phr Al(OH)_3
- Oxazen-/Epoxid-Harz 90 phr Al(OH)_3
- Epoxid-Harz ca. 200 phr Al(OH)_3

Nach oben ist die Zusatzmenge lediglich durch die Verarbeitungstechnologie begrenzt. Für Pressmassen können z.B. bis zu 300 phr und mehr Aluminiumhydroxid eingearbeitet werden. 35

Gegenstand der Erfindung sind somit:

- zu schwerentflammablen und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbare Harze, wie sie in den Ansprüchen 1 bis 18 umschrieben ist; und 40

- Verfahren zu deren Herstellung, wie sie in den Ansprüchen 19 und 20 umschrieben sind.

Die Bezeichnung "Aluminiumhydroxid" steht für die Verbindung mit der chemischen Formel Al(OH)_3 . Diese ist nicht identisch mit den als Füllstoffen bekannten Verbindungen der Zusammensetzung AlO-OH (Aluminumoxidmonohydrat, Bauxit u.a.).

Als Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat wird hier das hydratisierte Calcium-Magnesium-Carbonat bezeichnet. Eine geeignete Verbindung weist z.B. für die Hauptkomponenten folgende Analyse auf: 45

38 % MgO

8 % CaO

53 % Glühverlust (= 44 % CO_2 + 9 % H_2O).

Roter Phosphor wird vorzugsweise in mikroverkapselter Form eingesetzt. Geeignete Verkapselungsmittel sind z.B. feste Epoxid-Verbindungen. 50

Zweckmässigerweise enthält die Harzkomponente (a) außerdem mindestens eine härtbare Epoxid-Verbindung, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 5 Gewichtstellen, insbesondere 5 bis 60 Gewichtstellen, auf 100 Gewichtstelle der 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltenden Verbindung.

Als Epoxid-Verbindungen eignen sich mono-oder mehrfunktionelle, thermisch, katalytisch oder durch Härtersubstanzen härtbare Epoxid-Verbindungen, welche üblicherweise als Epoxidharze bezeichnet werden. Geeignete Epoxid-Verbindungen sind z.B. beschrieben in: 55

- Sidney H. Goodman, Handbook of Thermoset Plastics, Noyes Publications, Park Ridge, NJ;
- W. G. Potter, Epoxide Resins, Iliffe Books, London;
- Henry Lee und Kris Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London. 60

Zweckmässigerweise wird Aluminiumhydroxid in einer Menge von mindestens 40 phr, Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat in einer solchen von mindestens 50 phr und Ammoniumpolyphosphat in einer solchen von mindestens 20 phr eingesetzt. Diese Additive können auch in beschichteter Form, z.B. mit Stearat- oder Silan-Beschichtung eingesetzt werden. 65

Durch thermische Härtung der erwähnten härbaren Harze bei Temperaturen über 100 °C, insbesondere 140 bis 220 °C, erhält man schwerentflammbare, hochtemperaturstabile und hitzestable Kunststoffe.

Zweckmässigerweise unterwirft man die gehärteten Kunststoffe, insbesondere solche, die Aluminiumhydroxid aber keine Epoxid-Verbindungen enthalten, einer thermischen Nachbehandlung, vorzugsweise bei

- 5 Temperaturen von 180 bis 220 °C. Die Dauer dieser Temperung richtet sich nach der Höhe der Temperatur. Folgende Richtwerte können als Anhaltspunkte dienen, wobei die Zeiten aber auch beliebig verlängert werden können, ohne dass die Kunststoffe geschädigt werden:
 24 h bei 180 °C; oder
 4 h bei 200 °C; oder
 10 30 min bei 220 °C.

Diese Zeiten können auch beliebig anteilmässig kombiniert werden. So hat sich z.B. folgender Temperungszyklus bewährt:

30 min/200 °C + 30 min/220 °C + 30 min/230 °C + 30 min/250 °C.

Mit Systemen, welche Melaminphosphat enthalten, lassen sich auch ohne Zusatz von Treibmitteln 15 selbstlösende Schaumstoffe herstellen. Auch dies war für den Fachmann sehr überraschend, da die Melaminphosphate in Abwesenheit des Harzes bis 300 °C beständig sind.

Die Eigenschaften der so hergestellten Kunststoffe können durch übliche Zusatzstoffe auf bestimmte Anwendungen zugeschnitten werden. Von Bedeutung sind insbesondere:

- 20 - Verstärkungsfasern, wie Glas-, Quarz-, Kohlenstoff-, mineralische und synthetische Fasern, und zwar in den üblichen Formel als Kurzfaser, Stäbelfaser, Faden, Gewebe oder Matte;
 - Weichmacher, insbesondere Phosphorverbindungen;
 - Russ oder Graphit;
 - Füllstoffe;
 - Farbstoffe;
 25 - Mikrohohlkugeln; und
 - Metallpulver.

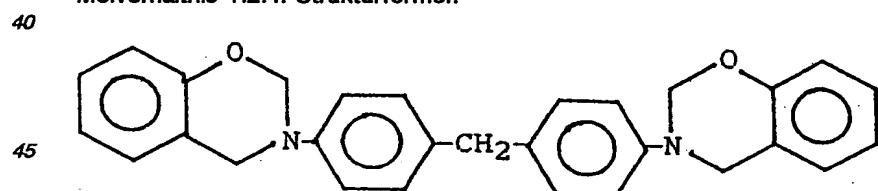
Für die Verarbeitung eignen sich die für wärmehärtbare Phenol-Formaldehyd-Harze oder EP-Harze bekannten Verfahren, wie z.B. Heisspressen von Prepregs, SMC (Sheet Molding Compound), oder Pressen von Pressmassen; Gießen; Faserwickelverfahren; Vakuumimprägnierung. Für die Vakuumimprägnierung 30 kommen insbesondere feinteilige Additive mit Korngrössen unter 0,001 mm in Frage.

Ausführungsbeispiele

- 35 In den folgenden Beispielen werden folgende Ausgangsstoffe und Materialien verwendet:

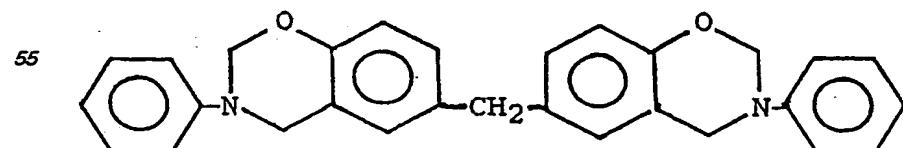
1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 1:

hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Diamino-diphenylmethan mit Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis 1:2:4. Strukturformel:



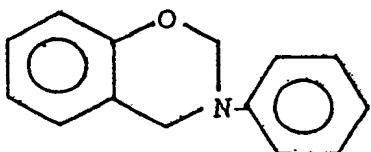
1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 2:

50 hergestellt aus dem Umsetzungsprodukt von 2 Mol Phenol und 1 Mol Formaldehyd durch eine zweite Umsetzung mit 2 Mol Anilin und 4 Mol Formaldehyd. Mittlere Zusammensetzung:



60 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 3:

hergestellt durch Umsetzung von Phenol mit Anilin und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1:2. Strukturformel:



5

Epoxid-Verbindung 1:

Flüssiger Bisphenol-A-glycidylether, Epoxid-Äquivalentgewicht = 200 (Handelsbezeichnung "Epikote 10 828")

Epoxid-Verbindung 2:

3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexan-carboxylat (Handelsbezeichnung "Araldit CY 179")

15

Butandiol-diglycidylether:

(Handelsbezeichnung "Araldit DY 026")

Aluminiumhydroxid 1:

$\text{Al(OH}_3\text{)}$, mittlere Teilchengröße 0,0008 mm

20

Aluminlumhydroxid 2:

$\text{Al(OH}_3\text{)}$, mittlere Teilchengröße 0,020-0,025 mm

25

Calcium-Magnesium-Carbonat:

Hydratisiertes Calcium-Magnesium-Carbonat, 38 % Ca, 8% Mg, Glühverlust (700 °C) 53 % (44 % CO_2 , 9 % H_2O), mittlere Teilchengröße 0,00016 mm

Magnesiumhydroxid:

$\text{Mg(OH}_2\text{)}$, mittlere Teilchengröße 0,0012 mm, Glühverlust (1000 °C) 32 %

30

Ammoniumpolyphosphat:

$(\text{NH}_4)_n\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, Phosphorgehalt 32 %, mittlere Teilchengröße 0,03 mm

35

Melaminphosphat:

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{H}_3\text{PO}_4$, Teilchengröße < 0,075 mm

40

Roter Phosphor:

Amorph, Teilchengröße 0,001-0,050 mm

45

Phosphorige Säure:

H_3PO_3 , kristallin, gemahlen

50

Orthophosphorsäure:

H_3PO_4 , flüssig

55

Borsäure:

H_3BO_3 , kristallin, gemahlen

60

Glasgewebe 1:

200 g/m², Fadendichte/cm = 7x7, Aminosilan-Finish

65

Glasgewebe 2

110 g/m², Fadendichte/cm = 24x24, Aminosilan-Finish

Zur Herstellung der Prüfplatten wurden die Harz-Additiv-Mischungen zwischen teflonisierten Glasplatten 2 Stunden bei 200 °C gehärtet. Bei den glasgewebehaltigen Proben wurden zunächst die Glasgewebe mit der Harz-Additiv-Mischung im Vakuum bei 120 °C imprägniert und dann zwischen den Glasplatten gehärtet.

65

Die Brennbarkeit wurde nach der Vorschrift UL 94 Vertikaltest geprüft. Für die Beurteilung ist auch die Probendicke zu berücksichtigen, da dicke Proben leichter die Klassierungen UL 94 V erfüllen als dünnere Proben.

Zur Bestimmung der Temperaturbeständigkeit wurden die Proben 15 Stunden auf 280 °C aufgeheizt und die Volumenänderung bestimmt.

65

EP 0 356 379 A1

Alle Proben mit negativer Volumenänderung zeigten keine Blasenbildung oder anderweitige Beschädigungen.

Beispiele 1 bis 27

5 Die Ergebnisse der Prüfungen sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 dargestellt.

01 02 03	Tabelle 1		Vergleich			Beispiel Nr.									01 02 03				
			1	1a	2	3	1	2	2a	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	04	Zusammensetzung (Gew.-Teile)																	04
05	1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 1		30	30	20	30	30	30	20	20	20	—	—	20	24	30	20	05	
06	1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24	—	—	—	10	06	
07	1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 3		—	—	—	—	—	—	—	—	—	24	—	—	—	—	—	07	
08	Epoxid-Verbindung 1		—	—	10	—	—	—	10	10	10	—	—	—	—	—	—	08	
15	Epoxid-Verbindung 2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	6	10	6	—	09	
10.	Butandiol-diglycidylether		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	
11.	Aluminiumhydroxid 1		—	—	—	10	15	15	10	10	15	12	10	10	10	—	—	11	
12.	Aluminiumhydroxid 2		—	—	—	—	—	—	10	10	—	12	10	10	10	—	—	12	
13.	Calcium-Magnesium-Carbonat		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13	
14.	Magnesiumhydroxid		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14	
20	15. Ammoniumpolyphosphat		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	
16.	Melaminphosphat		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	
17.	Dimelaminphosphat		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	
18.	Roter Phosphor		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	
19.	Phosphorige Säure		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19	
25	20. Orthophosphorsäure		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	
21.	Borsäure		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21	
22.	Glasgewebe 1 (Lagen/mm)		—	—	—	—	—	—	—	3,3	—	—	3,3	—	—	—	—	22	
23.	Glasgewebe 2 (Lagen/mm)		—	10	—	10	—	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—	23	
24.	Tests (Einheit)																	24	
30	25. UL 94 Vertikaltest:																	25	
26.	— Dicke	(mm)	4	1,0	1,0	1,0	0,9	1,8	1,2	1,0	1,2	0,9	1,0	1,2	1,0	—	1,0	1,0	26
27.	— Gesamtbrenndauer	(s)	—	—	—	—	80	5	20	20	17	185	18	25	5	—	10	80	27
28.	— Längste Brenndauer	(s)	—	—	—	—	14	1	3	3	3	19	7	7	3	—	1	9	28
29.	— Brennt bis oben	— + + + -	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29	
30.	— Klasse UL 94	V1	—	—	—	V1	V0	V0	V0	V0	V1	V0	V0	V0	V0	V1	30		
35	31. Glasumwandlungstemperatur 1)	(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31	
32.	— nach Temperung 4 h/220 °C	(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32	
33.	Biegefestigkeit	(N/mm²)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33	
34.	Anmerkungen		—	—	—	—	2)	2)	3)	2)	—	—	—	—	—	—	—	34	
35.	Volumenänderung 15 h/280 °C	(%)	—	—	—	—	80	0	—	—8	—4	—4	—	—	—	—2,5	—9	35	
40	36. 1) Thermomechanische Analyse		2) Über der Brandzone aufgeblättert															36	
37.	38.		3) Temperung: 30 min/200 °C + 30 min/220 °C + 30 min/230 °C; keine Blasenbildung nach 15 h/280 °C														37		
																	38		

45

50

55

60

65

	Beispiel Nr.																
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27		
01	Tabelle 2													01	02		
02														02	03		
03	Zusammensetzung (Gew.-Teile)													04			
04														05	5		
05	1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
06	1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 2	—	—	—	—	30	21	21	30	30	30	50	50	40	—		
07	1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 3	30	24	24	21	—	—	—	—	—	—	—	—	28	28		
08	Epoxid-Verbindung 1	—	6	6	9	—	9	9	—	—	—	—	—	—	—		
09	Epoxid-Verbindung 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
10	Butandiol-diglycidylether	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	12		
11	Aluminumhydroxid 1	24	10	12	12	15	10	12	—	—	—	—	—	—	—		
12	Aluminumhydroxid 2	—	20	24	24	—	20	24	—	—	—	—	—	—	—		
13	Calcium-Magnesium-Carbonat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
14	Magnesiumhydroxid	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—		
15	Ammoniumpolyphosphat	—	—	—	—	—	—	—	9	—	—	—	—	—	—		
16	Melaminphosphat	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—		
17	Dimelaminphosphat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—		
18	Roter Phosphor	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—		
19	Phosphorige Säure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—		
20	Orthophosphorsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—		
21	Borsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—		
22	Glasgewebe 1 (Lagen/mm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
23	Glasgewebe 2 (Lagen/mm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
24	Tests (Einheit)													24			
25	UL 94 Vertikaltest:													25			
26	- Dicke	(mm)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8	1,0	1,0	0,9	0,8	1,0	2	2	3	3	
27	- Gesamtbrenndauer	(s)	24	66	24	90	13	54	20	15	16	15	35	0	0	3	
28	- Längste Brenndauer	(s)	5	21	9	24	3	21	4	2	4	3	10	0	0	10	
29	- Brannet bis oben															29	
30	- Klasse UL 94		V0	V1	V0	V1	V0	V1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	30	
31	- Glasumwandlungstemperatur 1)	(°C)	103	108	—	—	153	—	121	—	—	—	—	—	—	—	31
32	- nach Temperung 4 h/220 °C	(°C)	—	—	—	—	162	—	158	—	—	—	—	—	—	—	32
33	- Biegefestigkeit	(N/mm²)	—	—	—	—	140	—	100	—	—	—	—	—	—	—	33
34	Amerkungen													34			
35	Volumenänderung 15 h/260 °C	(%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	
36	1) Thermomechanische Analyse		4) Nach Härtung aufgeschäumt													36	
37																37	
38																38	
																39	

40

Beispiel 28

Aus 330 g 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 1, 170 g Epoxid-Verbindung 2, 200 g Toluol, 390 g Aluminiumhydroxid 2 und 210 g Aluminiumhydroxid 1 wird eine Imprägnierlösung hergestellt. Mit der Lösung wird das Glasgewebe 2 lackiert und im Heissluftkanal getrocknet. 10 Lagen dieses Prepregs werden bei 160 °C zu einem 1 mm dicken Laminat verpresst und 1 h bei 220 °C gehärtet.

Das Laminat hat die folgenden Eigenschaften:

45

55

60

65

	Klassierung	UL 94-VO
	Biegefestigkeit:	
5	- Kettrichtung	440 N/mm ²
	- Schussrichtung	385 N/mm ²
	E-Modul	20000 N/mm ²
	Spezifischer Durchgangswiderstand:	
10	bei Raumtemperatur	10 ¹⁶ Ohm.cm
	bei 200 °C	4 · 10 ¹¹ Ohm.cm
	bei 250 °C	5 · 10 ⁹ Ohm.cm
	nach Feuchtlagerung (95 % rel. F.)	6 · 10 ¹³ Ohm.cm
15	Oberflächenwiderstand:	
	bei Raumtemperatur	> 10 ¹⁵ Ohm
	bei 200 °C	5 · 10 ¹¹ Ohm
	bei 150 °C	4 · 10 ¹⁰ Ohm
20	nach Feuchtlagerung (95 % rel. F.)	> 10 ¹⁵ Ohm
	Dielektrizitätskonstante (1 MHz)	5,5
25	Verlustfaktor (1 MHz)	0,02

Beispiel 29

In analoger Weise wie in Beispiel 28 wird aus 500 g 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung 2 und 300 g Aluminiumhydroxid 1 ein 1 mm dickes Laminat hergestellt. Härtung: 1 h bei 180 °C.
Das Laminat hat die folgenden Eigenschaften:

	Klassierung	UL 94-VO
35	Biegefestigkeit	440 N/mm ²
	E-Modul	22000 N/mm ²

40 **Patentansprüche**

1. Zu schwerentflammabaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen härtbares Harz, bestehend aus einem Gemisch aus
 - 45 (a) einer Harzkomponente, welche mindestens eine thermisch härtbare 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindung enthält oder aus einer solchen besteht; und aus
 - (b) einer zweiten Komponente, welche mindestens ein mit der Harzkomponente (a) nicht mischbares Flammenschutzmittel enthält oder aus einem solchen besteht.
 2. Harz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) einen oder mehrere Stoffe der folgenden Stoffgruppen bzw. Stoffe enthält oder daraus besteht: Aluminiumhydroxid; hydratisiertes Calcium-Magnesium-Carbonat; Magnesiumhydroxid; elementaren roten Phosphor; Sauerstoffsäuren des Phosphors; anorganische Salze von Sauerstoffsäuren des Phosphors; organische Salze von Sauerstoffsäuren des Phosphors; Polyphosphate; Borsäure; Salze der Borsäure.
 - 60 3. Harz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) mindestens 50 Gewichtsteile Magnesiumhydroxid pro 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) enthält oder daraus besteht.
 4. Harz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Ammoniumpolyphosphat enthält oder daraus besteht.
 - 65 5. Harz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein

Ammoniumpolyphosphat der Formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ enthält oder daraus besteht.

6. Harz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Ammoniumpolyphosphat der Formel $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ enthält oder daraus besteht.

7. Harz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) mindestens 20 Gewichtsteile Ammoniumpolyphosphat pro 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) enthält oder daraus besteht. 5

8. Harz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Melaminphosphat enthält oder daraus besteht.

9. Harz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Monomelaminphosphat der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{H}_3\text{PO}_4$ enthält oder daraus besteht. 10

10. Harz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) ein Dimelaminphosphat der Formel $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ enthält oder daraus besteht.

11. Harz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) mindestens 20 Gewichtsteile Melaminphosphat pro 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) enthält oder daraus besteht. 15

12. Harz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente (b) Borsäure Zinkborat enthält oder daraus besteht.

13. Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkomponente (a) ausserdem mindestens eine härtbare Epoxid-Verbindung enthält.

14. Harz nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkomponente (a) auf 100 Gewichtsteile der 1-Oxa-3-azatetralin-Gruppen enthaltenden Verbindung mindestens 5 Gewichtsteile Epoxid-Verbindung enthält. 20

15. Harz nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkomponente (a) auf 100 Gewichtsteile der 1-Oxa-3-azatetralin-Gruppen enthaltenden Verbindung 5 bis 60 Gewichtsteile Epoxid-Verbindung enthält. 25

16. Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es auf 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) mindestens 40 Gewichtsteile Aluminiumhydroxid enthält.

17. Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es auf 100 Gewichtsteile der Harzkomponente (a) mindestens 50 Gewichtsteile hydratisiertes Calcium-Magnesium-Carbonat enthält. 30

18. Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sich die 1-Oxa-3-aza-tetralin-Gruppen enthaltende Verbindung formell von einem Phenol und einem Amin ableitet, von denen die eine Komponente mehr als monofunktionell ist.

19. Verfahren zur Herstellung von schwerentflammabaren und hochtemperaturbeständigen Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Harz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 härtet oder tempert. 35

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Aluminiumhydroxid enthaltendes Harz bei 180 bis 220 °C härtet oder tempert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 81 0514

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL5)
D, X	GB-A-1 437 814 (SUD-WEST-CHEMIE)	1-20	C 08 K 13/02 C 08 G 14/06
Y	* Ansprüche; Seite 5, Zeilen 7-33; Beispiele 57-65 *	-----	
Y	EP-A-0 178 414 (GURIT-ESSEX AG)	1-20	-----
	* Ansprüche *	-----	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL5)			
C 08 G C 08 K			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	30-10-1989	DERAEDT G.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.